



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

REC'D 04 NOV 2003

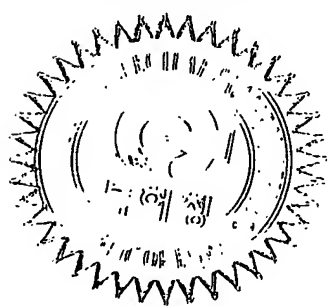
WIPO

PCT

출원번호 : 10-2003-0049473  
Application Number

출원년월일 : 2003년 07월 18일  
Date of Application JUL 18, 2003

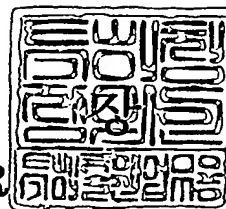
출원인 : 윤성호 외 2명  
Applicant(s) Yoon Seong Ho, et al.



2003 년 10 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17:1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】	출원인 변경 신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.17
【구명의인(양도인)】	
【명칭】	(주)빅센나노텍
【출원인코드】	1-2002-034011-1
【사건과의 관계】	출원인
【신명의인(양수인)】	
【성명】	윤성호
【출원인코드】	4-2003-034403-9
【신명의인(양수인)】	
【성명】	모찌다 이사오(MOCHIDA ISAO)
【출원인코드】	6-2003-034541-0
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0049473
【출원일자】	2003.07.18
【심사청구일자】	2003.07.18
【발명의 명칭】	섬유쌍 탄소
【변경원인】	일부양도
【취지】	특허법 제38조제4항·실용신안법 제20조·의장법 제24조 및 상표법 제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다. 구명의인 (주)빅센나노텍 (인) 신명의인 윤성호 (인) 신명의인 모찌다 이사오(MOCHIDA ISAO) (인)
【수수료】	13,000 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류[출원인변경의 원인을 증명하는 서류]_1통 2.기타첨부서류[제3자의 허가, 인가, 승낙이 필요한 경우에는 이를 받았음을 증명하는 서류]_1통 3.기타첨부서류[대리인에 의하여 절차를 밟는 경우 그 대리권을 증명 하는 서류]_1통

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.07.18
【발명의 명칭】	섬유상 탄소
【발명의 영문명칭】	Fibrous carbon composed of two carbon nano-fibils
【출원인】	
【명칭】	( 주)백센나노텍
【출원인코드】	1-2002-034011-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤성호
【성명의 영문표기】	Y00N, SEONG HO
【주민등록번호】	590805-1109628
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 108동1402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정한기
【성명의 영문표기】	JUNG, HAN GI
【주민등록번호】	610928-1552519
【우편번호】	500-100
【주소】	광주광역시 북구 두암2동 무등파크 1차아파트 102동1708
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 출원인 (주)백센나노텍 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 39,000 원
【가산출원료】	13 면 44,200 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	6 항 301,000 원

0049473

출력 일자: 2003/10/25

【합계】	384,200 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	115,300 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 도전성 및 열전도성 고분자 복합재료, 연료전지용 촉매의 담체, 유기화학 등의 단위반응의 촉매의 담체, 메탄 부탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2 차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량 전기 2 중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3800 나노미터를 지니며, 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 8 층 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유티/섬유펙)가 20 이상인 섬유포를 나타내며, 섬유포 탄소의 단면 폭의 평균이 2.0 나노미터 이상 800 나노미터 (nm) 미만을 지니는 2 개의 섬유포 나노탄소가 섬유의 생성단계에서 0.5 나노미터 내지 10 나노미터의 일정한 거리를 유지하면서 섬유포간의 간격에 의해 1 개의 섬유포쌍 탄소로 구성된 물질 및 상기 정의의 물질을 800도 이하의 비교적 저온에서 제조하는 방법에 관한 것이다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

섬유포 탄소, 섬유포 나노탄소, 탄소나노튜브, 흑연, 탄소나노파이버, 섬유포쌍 탄소

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

섬유상 탄소{Fibrous carbon composed of two carbon nano-fibils}

## 【도면의 간단한 설명】

도면 1 실시예 1 의 섬유상 탄소의 고분해형 주사형 전자 현미경의 저배율 사진

도면 2 실시예 1 의 섬유상 탄소의 고분해형 주사형 전자 현미경의 고배율 사진

도면 3 실시예 1 의 섬유상 탄소의 주사 터널형 전자 현미경의 사진 및 단면스캐닝의 형태

(A) 실시예 1 의 섬유상 탄소의 저배율 주사 터널형 전자 현미경의 사진

(B) 실시예 1 의 섬유상 탄소의 단면의 형태를 알기 위해 접촉모드로 단면의 스캐닝한 스캐닝의 궤적을 나타낸 사진.

(C) 실시예 1 의 섬유상 탄소의 단면 형태를 알기 위해 접촉모드로 (B)에 나타낸 궤적에 따라 프루브가 스캐닝한 단면의 고저의 궤적을 나타낸 프로파일. 섬유의 아래 쪽 면은 프루브가 들어 갈 수 없으므로, 위쪽의 궤적 프로파일로부터 아래의 형태도 추측 가능하므로, 내부의 육각형의 형태는 아래 쪽의 단면형태를 추측하여 나타낸 섬유상 탄소의 단면형태.

도면 4 실시예 1 의 섬유상 탄소의 투과형 전자 현미경의 저배율 사진

도면 5 실시예 2 의 섬유상 탄소의 주사형 전자 현미경의 고배율 사진

도면 6 실시예 2 의 섬유상 탄소의 투과형 전자 현미경의 사진

도면 7 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 의 섬유상 탄소의 구조 모델

도면 8 비교예 1 의 탄소나노튜브(튜브라 카본나노파이버)의 주사형 전자 현미경의 고배율 사진

도면 9 비교예 1 의 탄소나노튜브(튜브라 카본나노파이버)의 투과형 전자 현미경의 고배율 사진

**【발명의 상세한 설명】**

**【발명의 목적】**

**【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<13> 본 발명은 도전성 및 열전도성 고분자 복합재료용 필러, 연료전지용 촉매의 담체, 유기 화학 단위반응의 촉매의 담체, 메탄, 부탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2 차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량 전기 2 중층 캐패시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 일방향 혹은 2 방향 이상으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, (1)탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서, (2) 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3800 나노미터를 지니며 탄소육각망면의 적층의 크기가 최소한 8 층 이상을 지니며, (2) 섬유상의 단면 폭이 2.0 - 800.0 nm 이며, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상의 섬유상 탄소, (4) 상기 (1) 내지 (3) 항으로 형성된 섬유상 나노탄소 2 개가 섬유의 생성 단계에서 0.5나노미터 내지 30나노미터의 일정한 거리를 유지하면서 섬유간의 간력에 의해 구성된 섬유상 탄소에 관한 것, 그리고 상기의 물질을 800 도 이하의 비교적 저온에서 가열 상태의 단일금속 내지는 합금금속의 표면에 일산화탄소 또는 탄소원자(C)를 1 개에

서 4 개까지 함유하는 기상 또는 액상의 탄화수소(Hydrocarbons)을 원료로 사용하여 제조하는 방법에 관한 것이다.

<14> 배경기술

<15> 탄소섬유를 필두로한 섬유상 탄소는 다양한 형태 및 제조법과 더불어 뛰어난 물성으로 다양한 응용에 고성능 재료로서 사용되어지고 있다. 섬유상 탄소 중 섬유의 직경이 0.46 나노미터에서 수십 또는 수백 나노미터를 지니며, 섬유의 단면 및 섬유장의 비 (에스펙트 비, Aspect ratio)가 4 이상인 탄소물질을 섬유상 나노탄소라고 부른다. 섬유상 나노탄소 (Fibrous nano-carbon)는 구조 및 섬도에 의해 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브(섬유경이 80 nm 이하의 중공형 극세 탄소섬유)로 분류되며, 이런 섬유상 나노탄소에 관한 물질의 정의 및 상기의 물질을 금속 또는 금속산화물 촉매를 이용하여 제조하는 방법에 관하여는 다수의 특허와 논문이 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철또는 니켈 등의 촉매를 사용하여 540 도 내지 800 도의 온도에서 열분해처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 마이크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; 미국특허 4,565,683) 또



한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터네셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.)는 자사의 특허에서 (예를들면 일본 公開特許公報 62-5000943) 에서 다층 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5 나노미터)를 지닌 탄소망면의 층면이 8 내지는 15 층정도로 이루어진 섬유경 3.5 내지는 80 나노미터를 지니는 탄소육각망면이 동심원상으로 섬유의 축에 배열하고 있는 중공형의 튜블라 구조의 섬유상 나노탄소(탄소나노튜브)를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500 도에서 700 도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 50 - 800 m<sup>2</sup>/g 의 고표면적 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다 ("Carbon Fiber Structures Having Improved Interlaminar Properties", United States Patent Number 5,149,584, September 2 1992, "High Performance Carbon Filament Structures", United States Patent Number 5,415,866, May 9 1995, "Removal of Contaminants from Aqueous and Gaseous Streams Using Graphitic Filaments", United States Patent Number 5,458,784, October 17 1995, "High Performance Carbon Filament Structures", United States Patent Number 5,618,875, April 8 1997.). 독일의 뵘 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973); H.Murayama,T.Maeda, Nature, 245,791; Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater, Res.* 8: 3233)).

- 6> 일본전기(NEC)의 이이지마씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991), S. Iijima, ) 탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 붐을 일으키고 있다.

- 17> 탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 이상의 동심원상의 튜브 형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어 있다. 탄소나노튜브는 탄소육각망면이 한장의 단막으로 구성되어 있는 단층탄소나노튜브(Single wall carbon nanotube; SWNT)와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브(Multi wall carbon nanotube; MWNT)로 분류되며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.4 - 2.0 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 3.5 - 50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.
- 18> 현재까지 알려진 주된 탄소나노튜브의 제조법으로는, 단층탄소나노튜브의 경우 주로 금속촉매를 함유한 탄소봉을 진공분위기하에서 직류 및 교류의 고전류를 통전시킴으로써 탄소봉과 전극간에 아크를 발생시키고, 아크 중에 형성되는 탄소원이 나노사이즈의 튜브형태로 형성되는 카본 아크법(S.Iijima, Nature, 354, 56(1991), S. Iijima), 최근에 미국의 R.E. Smalley 교수의 힙코 프로세스(고압일산화탄소 공정, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T. Colbert, K.A. Smith, Richard E. Smalley, Chemical Physics Letters, 313(1999), 91-97) 등을 포함한 레이저를 열원으로 사용하는 제조방법 및 천이금속 및 금속산화물 촉매를 이용하여 메탄 등의 탄화수소가스를 분해시켜 제조하는 방법 등이 알려져 있다. 또한 다층탄소나노튜브는 상기 이이지마씨와 같이 금속 함유 내지는 미함유의 탄소봉을 이용한 아크법과 주로 철, 코발트, 니켈 등의 천이금속을 촉매로 사용하여 일산화탄소, 아세틸렌, 메탄 등의 가스를 이용하여 열시브디(Thermal Chemical Vapor Deposition)법 및 촉매 열분해법으로 제조하는 것을 특징으로 하고 있다.(예를 들면 H.Zeng등, Carbon, 36, 259-261(1998); 미국 하이페리온 캐탈리틱 인터내셔널사의 WO 09007023 A1 등)

<19> 이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버(Carbon nanofiber, Graphite nanofiber)는 탄소육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나 구조 혹은 플레이트리트 구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993, *J. Mater. Res.* 8: 3233) 및 섬유축에 대하여 20도 이상 80도 미만의 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본 구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993, *J. Mater. Res.* 8: 3233) 의 구조를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 천이금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 축매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

<20> 탄소나노튜브는 서브나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료 원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등에의 응용을 기대하고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 본 발명은 (1) 탄소원 즉 일산화탄소 및 탄화수소 등의 반응가스에 활성을 지닌 활성 금속축매의 형태, 결정구조 및 크기가 축매 금속의 표면에서 성장, 생성되는 섬유상 나노탄소 단면의 형태 및 크기를 결정하는 중요한 인자라는 점과, (2) 철, 니켈 등의 천이금속 및 이런 금속의 합금이 수소 기류하의 환원분위기에 환원과 동시에 초미립자로 분리(Segregation) 된다는 점, (3) 초미립자로 분리된 활성금속은 금속표면에 일산화탄소 및 탄화수소 등의 탄소원의 반응성 가스를 흡착하여 중간체(Intermediate)를 거쳐 섬유상 탄소를 성장 시킬 때, 반응성 가스를 흡착하는 면과 탄소면이 생성하여 탈착하는 면이 서로 다르며, 가스흡착(일반적으로 발열반응, 메탄의 경우 발열반응)과 탄소면의 생성 및 탈착(흡열반응)의 반응열의 차이에 의해 반응가스의 활성축매의 표면 내지는 결정자의 내부를 투과하며, (4) 투과의 과정에서 활성금속의

형태, 결정성, 합금의 분포 등에 의해 수축 등으로 활성금속이 2 분화되는 특이한 현상 등의 4 가지 현상을 총합함으로써, 상기의 원리를 이용해 생성되는 섬유가 반응 중 2 분화된 촉매로부터 각각 섬유상 나노탄소를 생성, 성장시키며 동시에 성장한 2 장의 섬유상 나노탄소가 입자간력 등의 화학적 결합이 아닌 물리적 결합력에 의해 일정 간격을 유지하며 쌍을 이루어 마치 단일 섬유처럼 발현되는 섬유쌍 탄소의 신규물질을 발명하였다.

<22> 상기의 원리 및 현상에 의해 생성되어진 섬유쌍 탄소는 2 장의 섬유상 나노탄소의 물리적 결합에 의해 생성된 것으로 현재까지 알려진 바없는 신규의 물질이며, 아직 물성 및 응용에 대하여도 전혀 문헌상에 소개된 바 없는 새로운 물질이다.

<23> 도면 1 에서 나타난 바와 같이 섬유의 쌍으로 이루어진 섬유상 탄소는 저배율에서는 낮은 해상도에 의해 섬유의 쌍이 구별되지 못하나, 도면 2 의 고배율 전자현미경에서는 2 개의 독립적으로 성장한 섬유상 나노탄소가 쌍을 이루어 하나의 섬유상 탄소처럼 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 도면 1 및 도면 2 에서 나타난 바와 같이 쌍을 이루고 있는 섬유상 탄소는 도면 3 에 나타난 바와 같이 전체적으로 리본형 또는 판상의 육각기둥형태를 지니고 있으며, 섬유쌍을 이루고 있는 단위 섬유상 나노탄소의 단면형태는 판상 혹은 리본상의 사다리꼴로서, 판상의 정도는 제조온도가 높을수록 보다 얇은 리본형태를 나타내며, 제조온도가 낮을수록 섬유의 단면 폭 및 두께는 줄어 들면서 보다 정육각형에 가까운 형태를 지니게 된다. 섬유의 전체 형태가 리본형 또는 판상의 육각형을 나타내는 것은 입자 또는 벌크에서 분리된 초미립자 촉매금속이 분리 시에 리본형 또는 판상의 육각형을 나타내는 것에 기인되는 것으로 생각된다. (3-dimensional structure of carbon nanofiber-Carbon nano-unit, 尹 聖昊, 田中 敦, 林 成燁, 光来 要三, 持田, 勲安 白, 横川 清志, 제 29 회 일본탄소재료학회 연회 요지집, 관사이대학, 오사카, 일본, 2002, 12)

- 24> 본 발명자들은 이런 육각으로 분리된 활성 촉매금속이 다시 반응가스와 반응하면서 정확히 선대칭적으로 2 분되어 각각 반육각의 단면을 지닌 섬유상 나노탄소를 독립적으로 형성하며, 형성되어진 2 개의 섬유상 나노탄소가 실제적으로 공유결합적인 화학적 결합으로 서로 연결되어진 것이 아닌, 입자간력 등의 반데어발스 결합에 의해 서로 쌍을 이루어 섬유쌍탄소를 형성하는 것으로 생성기구를 규명하였다.

### 【발명의 구성 및 작용】

- 25> 섬유쌍 탄소의 정의 및 제조방법
- 26> 섬유쌍 탄소의 정의
- 27> 본 발명의 섬유쌍 탄소는, 기존의 원형단면을 지니며 원형단면의 내부에 일정크기의 중공을 지니면서 탄소의 면이 탄소육각망면이 동심원 상으로 적층되어진 일반적인 탄소나노튜브와 전혀 다른 물질로서, 탄소육각망면이 섬유축에 일정 방향으로 배향하면서 이루어진 깃털구조(헤링본조직), 튜블라 및 칼럼구조(플레이트리트 조직) 등을 지니면서, 단면이 리본 즉 판상의 장방형 사다리꼴 형태를 지닌 단일 탄소나노파이버 2 개가 섬유간의 간력에 의해 일정거리를 유지하며 쌍으로 형성되어진 섬유쌍 탄소를 의미한다.
- 28> 구체적으로는, 일방향 혹은 2 방향 이상으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, (1) 탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서, (2) 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3800 나노미터를 지니며 탄소육각망면의 적층의 크기가 최소한 8 층 이상을 지니며, (2) 단위 섬유상 나노탄소는 섬유

의 폭이 2.0 - 800 nm, 섬유의 두께가 1.0 - 400 nm 이며, (3) 에스펙트비 (섬유길이/섬유경)가 20 이상의 섬유상 나노탄소, (4) 상기 (1) 내지 (3) 항으로 형성된 섬유상나노탄소 2 개가 섬유의 생성 단계에서 0.4 나노미터 내지 30 나노미터의 일정한 거리를 유지하면서 섬유간의 간격에 의해 섬유쌍 탄소를 구성하며, (5) 형성되어진 섬유쌍 탄소는 도면 1 내지 도면 5 에서 나타난 바와 같이, 단면의 형태는 리본 즉 판상의 장방형 사다리꼴을 지닌 단위 섬유상 나노탄소 2 장으로 이루어져 단면이 리본상 혹은 판상의 육각형을 지니며, (6), 단위 섬유상 나노탄소 2 개가 형성하는 섬유쌍 탄소는 단면의 폭이 2.0 - 800 nm 이며, 단면의 2.0 - 800nm 이다. (7) 상기 (1)항 내지 (6)항의 섬유쌍 나노탄소는 제조온도 및 제조 시 사용되는 철촉매의 함량의 변화에 의해 단위 섬유상 나노탄소의 폭 및 두께가 변화하며, 2 장의 단위 섬유상 나노탄소 간의 거리가 변화하는 것을 특징으로 하며, (8) 제조온도가 낮을수록, 단위 섬유상 나노탄소의 폭 및 두께가 감소하며, 반대로 단위 섬유상 나노탄소 간의 거리는 커지는 경향을 나타낸다. 구체적인 예는 실시예에 나타내었다.

<29> 섬유쌍 탄소의 탄소육각망면의 배향 즉 조직은, 단위 섬유상 나노탄소의 조직에 의존하는 경향을 나타낸다. 도면 1 , 도면 2, 도면 3 및 도면 4 에 나타난 바와 같이 실시예 1 의 600 도에서 생성한 단위 섬유상 나노탄소는 각각 탄소육각망면이 섬유축에 대하여 75 도 이상 90 도 이하의 플레이트리트 조직 (칼럼나 조직)을 나타낸다. 이런 단위 섬유상 나노탄소 2 개로 구성된 섬유쌍 탄소도 플레이트리트 조직(칼럼나 조직)을 지님을 알 수 있다. 그러나, 도면 5 및 도면 6 에 나타난

바와 같이 실시예 2 의 경우처럼 반응온도를 비교적 낮은 520 도에서 섬유쌍 탄소를 제조할 경우, 단위 섬유상 나노탄소는 섬유축에 대하여 0 도 이상 75 도 이하의 방향으로 배향되어 있으며, 이런 단위 섬유상 나노탄소 2 개가 선대칭적으로 입자간력 즉 반데어발스 력에 의해 섬유쌍 나노탄소를 이루어 전체적으로는 마치 헤링본 조직 (깃털 조직)을 지닌 것으로 보인다. 그러나, 이렇게 이루어진 섬유쌍 탄소는 기존의 헤링본 조직의 탄소나노섬유와는 전혀 달리 단면이 원형이 아닌 6 각형으로 이루어져 있으며, 이것은 단위 섬유상 나노탄소의 단면이 판상에 가까운 사다리꼴의 단면을 지니는 것에 유래한다.

<30> 섬유쌍 탄소를 구성하는 단위 섬유상 나노탄소 2 개의 거리는, 도면 4 에 나타난 바와 같이 실시예 1 의 비교적 고온인 600 도에서 제조할 경우 1-5 nm 정도의 가까운 거리를 지나나, 도면 6 에 나타난 바와 같이 실시예 2 의 비교적 저온인 520 도에서 제조할 경우, 5-20nm 의 상대적으로 고온에 비하여 먼 거리를 유지하고 있다.

<31> 도면 7 에는 상기에 정의한, 섬유쌍 탄소의 구조에 대한 개략적인 모델을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 섬유쌍 탄소는 기존의 탄소나노섬유 및 탄소나노튜브와는 달리 2 개의 섬유상 나노탄소가 서로의 입자간력 즉 반데어발스 력에 의해 1 체화되어 있는 섬유로서, 탄소나노튜브와는 달리 내부의 공간이 섬유 외부의 공간과 연결되어 확실히 열린 상태로 되어 있는 구조임을 나타내었다. 또한 비교적 고온에서 제조할 경우, 섬유쌍 탄소는 리본형 또는 판상의 육각형 단면을 지니고 있는 것과, 섬유쌍 탄소를 구성하는 단위 섬유상 나노탄소의 형태가 사다리꼴의 단면을 지니며, 단위 섬유상 나노탄소간의 거리는 매우 가까운 것으로 나타내었다. 고온에서 제조한 섬유쌍 탄소와는 달리, 비교적 저온에서 제조한 섬유쌍 탄소는 단면이 보다 정육각형에 가까우며, 섬유쌍 탄소를 구성하는 2개의 단위 섬유상 나노탄소 간의 거리가 큰 것으로 나타내었다.

<32> 이런 신규의 섬유상 탄소에 비교하여, 기존의 비교예 1 에서 제조한 다층 탄소나노튜브의 주사형 전자현미경 및 투과형 전자현미경의 사진을 도면 8 과 도면 9 에 나타내었다. 도면 8 의 주사형 전자현미경에 나타낸 바와 같이 탄소나노섬유는 섬유상 탄소의 표면에 비해 비교적 깨끗한 표면을 나타내며, 고배율에서 관찰했음에도 불구하고 섬유상 탄소처럼 분리되어진 곳을 발견할 수 없어 섬유가 전체적으로 유일한 단위체로 구성되어 있음을 알 수 있다. 도면 9 의 고배율 투과형 전자 현미경 사진에 나타낸 바와 같이, 탄소 나노튜브는 탄소육각망면의 적층에 의해 구성된 나노튜브의 벽이 내부의 튜브의 공간에 비해 일반적으로 작은 것이 특징이다.

<33> 섬유상 탄소의 제조방법

<34> 기존의 방법과는 전혀 다른 촉매의 제조방법 및 원리를 사용하였다.

<35> 이하 상기의 섬유상 탄소의 제조방법을 구체적으로 기술한다.

<36> 일반적으로 탄소원이 되는 반응가스를 원료로 사용하여 섬유상의 탄소물질을 일정 온도 영역에서 생성하는 금속촉매를 이용한 탄소원 가스의 촉매 열분해 제조법은 활성이 있는 금속을 미세하게 담체위에 분산하여 제조한 담지촉매를 촉매로 사용한다. 천이금속 등 일산화탄소 및 탄소 C의 원자수가 1 내지는 4이하의 기상 또는 액상의 탄화수소를 촉매로 담지하는 방법으로는 금속화합물의 이온배위자와 알루미늄이나 혹은 실리카 등 담체의 산소 혹은 기타 헤테로원소의 배위자와의 강한 결합 혹은 이온교환반응 등을 사용한다. 대표적인 예로서는 초산 및 질산 철을 산소의 강한 배위자를 지닌 알루미늄 담체에 분산시킨 후 분산된 초산 및 질산 금속 혹은 금속산화물을 수소혼합가스를 사용하여 금속으로 환원하여 사용하는 것을 예로 들 수 있다.



- 37> 섬유상 탄소를 제조하는 방법은 상기의 촉매를 이용한 탄소원 가스 또는 액체의 열분해 반응으로 제조하는 것은 유사하나, 사용되어지는 촉매가 담지 촉매가 아닌 벌크 금속 및 조립형의 입자상 금속을 촉매로 사용한다. 또한 상기의 벌크 혹은 조립상의 금속 입자를 환원 중에 금속의 환원과 더불어 수소 또는 수소라디칼에 의해 초미립 금속입자로 분리 추출 하는 공정 (Segregation process of metal catalyst)이 반드시 필요하게 된다. 상기의 금속 초미립자의 추출 분리 과정에서 보다 미세한 입자를 고르게 분리 추출하기 위하여, 탄소원 가스에 활성을 지닌 철(Fe), 니켈(Ni) 혹은 코발트(Co) 등의 천이금속을 우선 금속(Primary metal)으로 하고, 여기에 우선금속의 미립화를 돕기 위해 탄소원 가스에 반응하지 않는 분산 보조 금속 (Secondary metal)을 5 - 95 중량%로 첨가하여 무담지 금속 촉매를 제조하여 섬유상 탄소의 제조촉매로 사용한다.
- 38> 보다 구체적으로 기술하면, 일정온도 및 일정한 혼합가스 상태에서 일산화탄소에 탄소화의 높은 반응성을 지닌, 철을 촉매로 사용할 경우, 벌크 혹은 조립형의 철의 입자를 보다 환원 과정에서 초미립화하여 분리 추출하기 위해, 일정온도 및 일정한 혼합가스 상태에서 일산화탄소에 탄소화의반응성을전혀 지니지 않은 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W), 니켈(Ni)을 철의 초미립분산을 위한 분산 보조금속으로 5 - 95 중량% 첨가한 합금 금속을 만들어 이를 촉매로 사용하여 탄소원 가스를 열분해 반응시켜 섬유상 탄소를 제조한다. 이 경우 탄소원 가스가 일산화탄소가 아닌 에틸렌을 사용할 경우, 일정온도 및 일정 혼합가스 상태에서 에틸렌의 촉매 열분해에 의한 탄소화반응에 높은 반응성을 지닌, 코발트(Co) 및 니켈(Ni)을 우선 금속으로 사용하며, 이에 대해 분산 보조 금속으로써는 일정온도 및 일정 혼합가스하에서 에틸렌의 촉매 열분해에 의한 탄소화 반응에 반응성을 지니지 않는 철(Fe), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 등을 5 - 95 중량 % 첨가하여 사용하는 것이 효과적이다.

39> 첼과 망간을 사용하여 촉매를 제조할 경우, 먼저 첼과 망간이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산망간, 아세트망간 등과 질산첼, 아세트첼 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 일정비율의 수용액을 상온에서 교반하여 혼합한 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 첨가한다. 형성된 침전(첼 및 망간 카보네이트 내지는 옥살레이트)를 여과지를 사용하여 여과한 후 여분의 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 제거하기 위하여 50 도 정도의 증류수로 2 회 에칠알콜로 1 회 세척한 후, 진공건조기를 사용하여 80도에서 8시간 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 수직형 또는 수평형의 가열로를 사용하여 섭씨 400 도에서 2 - 10 시간 산화처리하여 첼망간의 산화물을 제조한다. 제조한 첼망간의 산화물은 다시 가열로를 사용하여 수소의 함량이 1 체적%에서 40 체적%, 보다 바람직하기는 5 체적%에서 30 체적% 와 질소, 아르곤 또는 헬륨이 혼합된 가스를 사용하여 섭씨 450도 이상 섭씨 550도 이하 보다 바람직하기는 섭씨 450 도 이상 섭씨 510 도 미만의 온도에서 30 분 내지는 40 시간 이하 환원하여 첼-망간 합금의 촉매를 제조한다. 제조한 첼-망간의 촉매는 대기 중에 도출하기 전에 산소의 함량이 0.5 내지 10 체적 %의 질소, 아르곤 또는 헬륨과의 혼합 가스를 사용하여 상온에서 10분 내지 2시간 처리하여 표면부를 수동화 처리하여 보관한다. 제조한 첼-망간의 촉매는 첼의 함량이 5 내지는 95 중량% 이며, 보다 바람직 하기는 첼의 함량이 20 내지 85 중량% 인 것이 좋다.

<40> 환원한 첼망간의 합금 촉매는 일단 로를 상온으로 냉각한 후 1-5 체적 %의 산소가 함유된 질소, 아르곤 또는 헬륨가스의 분위기하에서 30 분이상 처리하여 수동화(금속표면의 부분 산화)처리를 행한 후 촉매로 사용한다. 상기의 첼망간의 합금촉매에서 첼망간의 합금 비율은첼의 함량이 5 내지는 95 중량% 이며, 보다 바람직 하기는 첼의 함량이 20 내지 85 중량% 인 것이 좋다. 첼의 함유율이 중량%로 95% 이상의 경우에는 생성된 섬유상 탄소에 이종의 조직을 지

년 섬유상 나노탄소가 혼합되거나 생성된 섬유상 탄소의 섬유장과 섬유경의 비(섬유장/섬유경; 에스펙트비, Aspect ratio)가 20 미만의 섬유가 생성될 수 있다. 제조된 철망간의 합금촉매를 이용하여 섬유상 탄소를 제조할 경우의 환원분위기는 상기 촉매의 제조조건과 동일하며 온도 및 시간은 각각 섭씨 450-550 도, 시간은 30 분 - 12 시간의 범위가 바람직 하다. 환원온도가 450 도이하이거나 환원시간이 30 분 미만일 경우 활성금속으로 충분히 환원되지 못하여 제조한 촉매가 전혀 활성을 나타내지 않거나 저활성을 나타내며, 환원온도가 550 도 이상의 고온이거나 12 시간이상인 경우에서 1 차적으로 수소환원에 의해서 세그리게이션 된 합금의 미립자가 다시 소결되어 독립성을 지니지 못하는 용착되는 형태로 되어 섬유상 탄소의 생성이 불가능하다.

<41> 제조한 일정 비율의 철망간의 합금촉매를 일정량 알루미늄이나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산시키거나 유동층 혹은 기류층의 반응로에 장착한후, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5 - 30 sccm (분당도입되는 cc량), 보다 바람직하기는 1 - 10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 섬유상 탄소를 제조한다. 이 때 혼합가스에서 수소의 분압은 10 - 95 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 380 도에서 750 도, 보다 바람직하기는 섭씨 420 도에서 섭씨 700 도가 바람직하다. 열처리 시간은 2 분에서 48 시간, 보다 바람직하기는 20 분에서 24 시간이 적합하다. 본 발명의 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1 밀리 그램당 수소분압 25%의 일산화탄소 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 2 시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 탄소가 1.5 배에서 60 배의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 8 시간 반응에서 약 30배 이상의 수율로 섬유상 탄소를 제조하는 것이 가능하였다.

<42> 본 발명에 의하여 섬유상 탄소의 표면에 파이로카본 등의 무정형의 열분해 탄소가 거의 형성되지 않는 극히 표면이 깨끗한 2 개의 섬유상 나노탄소로 이루어진 섬유상 탄소의 제조가 가능하였다. 그러나 반응온도가 섭씨 750 도 보다 고온의 경우는 촉매의 활성이 급격히 저하되어 섬유상 탄소가 생성되지 않아 경제성이 없었다. 반응시간은 30 분 이하일 경우에는 수율이 낮아 경제성이 없었으며, 48 시간 이상일 경우에는 더 이상 수율이 증가하지 않으며 제조된 섬유상 탄소가 응결된 섬유의 덩어리를 형성하여 섬유 개개의 독립성이 현저히 저하되는 현상을 보여 바람직 하지 않았다.

<43> 본 발명에서 제조한 섬유상 탄소는 섬유경이 2.0 - 800 나노미터, 섬유상 탄소간의 간격이 0.5 - 30nm 의 범위를 지니고 있으며, 제조온도에 따라 다르나 비교적 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 투명성 도전재, 투명성 및 불투명성 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필러로서 적절한 물질로 사용가능하며, 리튬이차전지의 도전재, 전기이중층 캐파시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트륨-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지 수광판의 대전방지코팅제, 수질정화 등의 전기탈염전극의 전극재 등에의 용도가 기대된다.

<44> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 예시하지만 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 반드시 제한되지는 않는다. 실시예 및 비교예에서 부 및 %는 특별히 지정하지 않는 경우 모두 중량부 및 중량%를 의미한다.

<45> 실시예 1

<46> 섬유상 탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다.

<47> 철과 망간 (철/망간중량비 3/7)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산망간 (시약 1 급, Manganese(II) nitrate)29.0 과 질산철(일

본 와코사제 시약 1 급, Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, solin water, ethanol, acetone) 5.0g 을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모늄하이드로카보네이트 (시약 1 급, Ammonium hydrocarbonate;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 준세이사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-망간의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에타놀로 1회 세척하여 여분의 암모늄하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80 도를 유지하며 8 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이=10x2.5x1.5 / mm (외부값) ) 에 장착한후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100 sccm 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 망간-철의 산화물을 제조하였다. 망간-철산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한후 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm 사용하여 (수계 분압 : 20%) 500 도에서 20시간 환원처리를 행하여 망간과 철의 합금(망간과 철의 중량비:Fe/Mn(3/7)으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm 을 흘리면서 30분간 수동화 (표면부분산화) 처리하였다.

<48> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 600도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (622 mg)의 섬유상 탄소를 제조하였다.

<49> 제조한 섬유상 탄소 90mg 에 10mg 의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (Cuk  $\alpha$  線. 40KV, 30mA, 스텝회

절법)를 사용하여  $5^{\circ}$  에서  $90^{\circ}$  까지의 회절을 행하여 회절패턴을 구하고, 구한 회절선을 일본 학술진흥회법(학진법; 오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소 육각 망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ ) 를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티 ( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 엠제이에이치 (MJH)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

<50> 제조한 중공형 극세 탄소섬유의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F, Jeol, JSM 6700F), 주사터널형 전자현미경(Digital Instrument Inc., Nanoscope III) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 2010F)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 1, 도면 2, 도면 3 및 도면 4 에 나타내었다. 제조한 섬유상 탄소는 섬유축 방향에 대하여  $85^{\circ}$  도 내지  $89^{\circ}$  도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(플레이트리트 구조, Platelet structure)의 장방형의 반육각 섬유상 나노탄소가 면대칭으로 2 개가 약 10nm 의 간극을 사이에 두고 구성되어진 섬유상 탄소로서 섬유축과 거의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다. 섬유의 단면형태는 도면 3 의 주사터널형 전자현미경의 스캔 프로파일에서 나타난 것과 같이 육각형으로 구성되어진 것을 알 수 있었다. 도면 4 에 나타난 바와 같이 섬유의 측면과 평면에서 관찰한 것의 섬유폭이 다른 장방형을 지니고 있으며, 평면에서는 섬유상 나노탄소 2 장이 붙어 있는 것을 관찰할 수 없으나, 측면의 관찰에서 판상의 사다리꼴의 단면을 지닌 섬유상 나노탄소 2장으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

<51> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 80 이상임을 알 수 있었다.

<52> 실시예 2

- 53> 상기 실시예 1 에서 제조한 철과 망간 (Fe / Mn (3/7))의 합금촉매를 이용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 500 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 500도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (228 mg)의 섬유상 탄소를 제조하였다.
- 54> 제조한 중공형 극세 탄소섬유 90mg 에 10mg 의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (Cuk  $\alpha$  線. 40KV, 30mA, Stepwise Method) ) 를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행하여 회절패턴을 구하고, 구한 회절선을 일본학술진흥회법(학진법; 오오타니 스기오 등저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소육각 망면의 면간거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ ) 를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 엠제이에이치 (MJH) 식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 55> 제조한 섬유상 탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 2010F)의 관찰을 행하여 도면 5 및 도면 6 에 나타내었다. 제조한 섬유상 탄소는 섬유축 방향에 대하여 55 도 내지 10 도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(헤링본 내지는 튜블라 구조, Herringbone or Tubular structure)로 구성된 섬유상 나노탄소 2장으로 구성되어 있는 섬유상 탄소이었다.
- 56> 제조한 섬유상 탄소의 에스펙트비(Aspect ratio)는 200 이상임을 알 수 있었다.
- 57> 도면 3 에서 나타난 바와 같이 비교적 저온의 500 도에서 제조한 섬유상 탄소는 실시예 1 의 600 도에서 제조한 섬유상 나노탄소와는 달리, 조직이 헤링본 혹은 튜블라구조를 지니며,

섬유의 단면형태도 정육각형에 가까운 장방형을 지니고 있었다. 또한 섬유상 탄소의 단면의 폭 및 너비도 20-30nm의 비교적 가는 섬유를 지니고 있음을 알 수 있었다. 도면 4 에 나타난 바와 같이 섬유상 나노탄소를 구성하는 섬유상 나노탄소 2장 간의 간극은 평균4.2nm인 것으로 나타났다.

58> 실시예 3

59> 코발트와 폴리브덴으로 구성된 합금의 촉매 (코발트의 함량 90 중량 %)을 실시예 1과 유사한 침전법으로 제조한 후, 30mg을 실시예 2와 같은 조건으로 반응로내에 장착하여 환원처리한 후, 고순도의 에틸렌 가스 와 수소의 혼합가스 (에틸렌 : 수소의 체적비 75/25 %, 총유량 200 sccm)으로 500도에서 2시간 반응하여, 1170 mg의 섬유상 탄소를 제조하였다.

60> 제조한 섬유상 탄소의 XRD 및 N<sub>2</sub> BET의 분석치를 표 1에 정리하였다.

61> 제조한 섬유상 탄소는 섬유축에 대하여 약 40 도의 각도로 탄소육각망면이 배열하고 있는 비교적 헤링본 조직에 가까운 섬유상 나노탄소 2 개로 구성된 것으로서, 섬유 단면의 폭 및 너비는 10 - 20 nm 정도이며, 섬유상 나노탄소 간의 간극은 ca. 2.7nm로서 비교적 좁았다.

62> 실시예 4

63> 상기 실시예 3 의코발트와 폴리브덴으로 구성된 합금의 촉매 (코발트의 함량 90 중량 %)을 실시예 1 과 유사한 침전법으로 제조한 후, 30mg 을 실시예 2 와 같은 조건으로 반응로내에 장착하여 환원처리한 후, 고순도의 에틸렌 가스 와 수소의 혼합가스 (에틸렌 : 수소의 체적비 75/25 %, 총유량 200 sccm)으로 600 도에서 2시간 반응하여, 133mg의 섬유상 탄소를 제조하였다.

64> 제조한 섬유상 탄소의 XRD 및 N<sub>2</sub> BET의 분석치를 표 1에 정리하였다.



- 35> 제조한 섬유상 탄소는 섬유축에 대하여 약 5 도의 각도로 탄소육각망면이 배열하고 있는 비교적 튜블라 조직에 가까운 섬유상 나노탄소 2 개로 구성된 것으로서, 섬유 단면의 폭 및 너비는 30 - 40 nm 정도이며, 섬유상 나노탄소 간의 간극은 ca. 5.8 nm 이었다.
- 66> 비교예 1
- 67> 철과 니켈(철/니켈 중량비 6/4)의 합금촉매를 이용하여 탄소나노튜브 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥 1 級. Iron(III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone)과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel(II) nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)을 일정량 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g 을 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110 밀리그램 (촉매금속의 무게 함량 5%)을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5/mm (외부값) ) 에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm 을 사용하여 (수소분압 : 20%) 650 도에서 2 시간 환원처리를 행한 후 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 650 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (220 mg)의 카본블랙이 함유된 탄소나노튜브를 제조하였다.

- <68> 제조한 탄소나노튜브 150mg 에 15mg 의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK $\alpha$ 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method) )를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간 거리 ( $d_{002}$ ) 와 적층의 크기 ( $L_{c002}$ ) 를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티( $N_2$  BET)법으로 등온곡선을 구한 후 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- <69> 제조한 탄소나노튜브의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 2010F)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 8 및 도면 9에 나타내었다.
- <70> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 5 도 내지 0 도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(튜브라 구조, Tubular structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브임을 확인할 수 있었다. 또한 표면이 매우 평활하며, 고배율의 주사형 전자현미경 관찰하에 나타난 바와 같이 단일의 섬유상 나노탄소로 이루어진 탄소나노튜브임을 알 수 있었다. 도면 9 의 투과형 전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 탄소나노튜브는 단면의 형태가 장방형이 아닌 원형에 가까운 섬유로서 섬유의 측면과 평면이 폭의 차이를 나타내지 않으며, 탄소육각망면의 적층으로 이루어진 탄소나노튜브의 벽이 내부의 중공의 폭에 비하여 작은 것이 특징임을 알 수 있다.
- <71> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 100 이상임을 알 수 있었다.
- <72> 비교예 2

> 상기 비교예 1에서 제조한 망간과 철(망간/철 중량비 3/7)의 합금촉매를 이용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 800 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 800도에서 2시간 반응을 행하였으나 섬유상 탄소는 합성할 수 없었다.

▷ 비교예 3

▷ 상기 실시예 1 에서 제조한철과망간(철/망간중량비 3/7)의 합금촉매를 이용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 350 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 350도에서 12시간 반응을 행하였으나 섬유상 탄소는 거의 생성되지 않았다.

76> 비교예 4

77> 상기 실시예 1 에서 제조한철과 망간(철/망간중량비 3/7)의 합금촉매를 이용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 500 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소만을 사용하여 (수소분압 0 체적%) 480 도에서 12 시간 반응을 행하였으나 섬유상 탄소는 거의 생성되지 않았다.

<78> 비교예 5

상기 실시예 1 의 방법으로 철만으로 제조한 철 100%의 금속 촉매를 제조하여 촉매로 사용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 600 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 600도에서 2시간 반응을 행하여 소정량의 (1440mg)의 섬유상 나노탄소를 구하였으나 제조한 섬유는 플레이트리트 구조를 지니고 있었으며, 단일섬유상 나노탄소로 이루어진 섬유임을 알 수 있었다.

30&gt;

표 1

	엑스선 회절 성질		N <sub>2</sub> BET 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	섬유너비/섬유평 (nm)
	d <sub>002</sub> (nm)	Lc(002)(nm)		
실시예 1	0.3360	24.4	108	144/48
실시예 2	0.3392	8.4	230	32/28
실시예 3	0.3411	5.7	255	19/16
실시예 4	0.3382	6.4	239	33/27
비교예 1	0.3398	8.2	221	33 / 32
비교예 2	-	-	-	-
비교예 3	-	-	-	-
비교예 4	-	-	-	-
비교예 5	0.3363	22.9	92	150/83

## 【발명의 효과】

이상의 설명과 같이, 본 발명은 일방향 혹은 2 방향 이상으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, (1) 탄소원

자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서, (2) 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3800 나노미터를 지니며 탄소육각망면의 적층의 크기가 최소한 8 층 이상을 지니며, (2) 섬유상의 단면 폭이 2.0 - 800.0 nm 이며, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상의 섬유상 탄소, (4) 상기 (1) 내지 (3) 항목으로 형성된 섬유상 탄소나노파이버 2 개가 섬유의 생성 단계에서 0.5 나노미터 내지 30 나노미터의 일정한 거리를 유지하면서 섬유간의 간력에 의해 구성된 섬유쌍 탄소에 관한 것, 그리고 상기의 물질을 800 도 이하의 비교적 저온에서 가열 상태의 단일금속 내지는 합금금속의 표면에 일산화탄소 또는 탄소원자(C)를 1 개에서 4 개까지 함유하는 기상 또는 액상의 탄화수소(Hydrocarbons)을 원료로 사용하여 제조하는 방법에 관한 것이며 상기의 섬유쌍 탄소는도전성 및 열전도성 고분자 복합재료용 필러, 연료전지용 촉매의 담체, 유기화학 단위반응의 촉매의 담체, 메탄, 부탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2 차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량 전기 2 중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용가능하다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

일방향 혹은 2 방향 이상으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, (1) 탄소원자 95% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의  $sp^2$  하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서, (2) 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3800 나노미터를 지니며 탄소육각망면의 적층의 크기가 최소한 8 층 이상을 지니며, (2) 섬유상의 단면 폭이 2.0 - 800.0 nm 이며, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상의 섬유상 탄소, (4) 상기 (1) 내지 (3) 향으로 형성된 섬유상 탄소나노파이버 2 개가 섬유의 생성 단계에서 0.5 나노미터 내지 30 나노미터의 일정한 거리를 유지하면서 섬유간의 간력에 의해 구성된 섬유상 탄소

## 【청구항 2】

청구항 1 의 섬유상 탄소의 제조에 있어, 사용하는 촉매가 담지 촉매가 아닌 벌크 금속 및 조립형의 입자상 금속을 촉매로 사용하며, 벌크 혹은 조립상의 금속 입자를 환원 중에 금속의 환원과 더불어 수소 또는 수소라디칼에 의해 초미립 금속입자로 분리 추출 하는 공정 (Segregation process of metal catalyst)을 사용하는 방법.

## 【청구항 3】

청구항 2 의 촉매에 있어서, 금속 초미립자의 추출 분리 과정에서 보다 미세한 입자를 고르게 분리 추출하기 위하여, 탄소원 가스에 활성을 지닌 철(Fe), 니켈(Ni) 혹은 코발트(Co) 등의 전이금속을 우선 금속(Primary metal)으로 하고, 여기에 우선금속의 미립화를 돕기 위해

탄소원 가스에 반응하지 않는 분산 보조 금속(Secondary metal)을 5 - 95 중량%로 첨가하여 무담지 금속 촉매를 제조하여 청구항 1의 섬유쌍 탄소의 제조촉매로 사용하는 방법.

보다 구체적으로는 일산화탄소에 탄소화의 반응성을 전혀 지니지 않은 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W), 니켈(Ni)을 철의 초미립분산을 위한 분산 보조 금속으로 5 - 95 중량% 첨가한 합금 금속을 만들어 이를 촉매로 사용하여 탄소원 가스를 열분해 반응시켜 섬유쌍 탄소를 제조하는 방법 및 탄소원 가스가 일산화탄소가 아닌 탄소 수소 예를 들어 에틸렌을 사용할 경우, 일정온도 및 일정 혼합가스 상태에서 에틸렌의 촉매 열분해에 의한 탄소화반응에 높은 반응성을 지닌, 코발트(Co) 및 니켈(Ni)을 우선금속으로 사용하며, 이에 대해 분산 보조 금속으로써는 일정온도 및 일정 혼합가스하에서 에틸렌의 촉매 열분해에 의한 탄소화 반응에 반응성을 지니지 않는 철(Fe), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 등을 5 - 95 중량 % 첨가하여 청구항 1의 섬유쌍 탄소를 제조하는 촉매를 제조하는 방법.

#### 【청구항 4】

청구항 1,2및 3의 섬유쌍 탄소 및 그의 제조법으로서, 청구항2및 3의 촉매를 제조 촉매로 사용하여, 일산화탄소 및 탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램당 0.5 - 30 sccm (분당 도입되는 cc 가스량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 청구항 1의 섬유쌍 탄소를 제조하는 방법.

#### 【청구항 5】

청구항 4의 섬유쌍 탄소의 제조방법에 있어서, 일산화탄소 혹은 탄화수소와 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 2 - 95 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 380 도에서 750 도의 범위에서 2 분에서 48 시간 열처리하여 섬유쌍 탄소를 제조하는 방법.

## 【청구항 6】

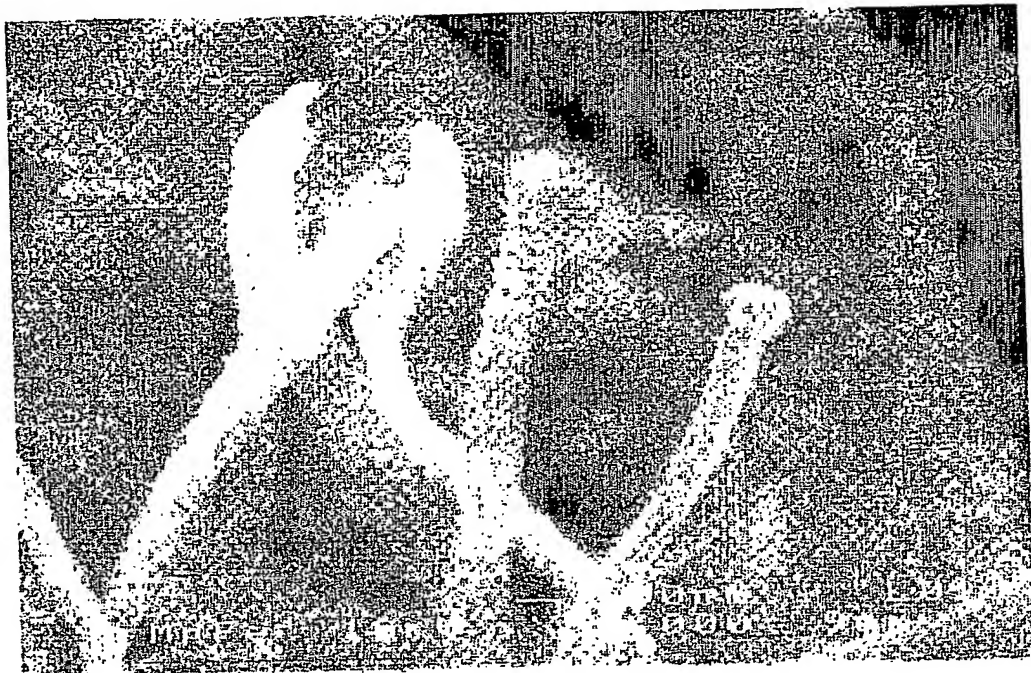
청구항 2 및 청구항 3 의 섬유상 탄소 제조용 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 우선금속(Primary metal) 과 분산보조금속 (Secondary metal)의 합금비가 중량비로 5/95-95/5비율의 금속합금을 사용하는 방법.



【도면】

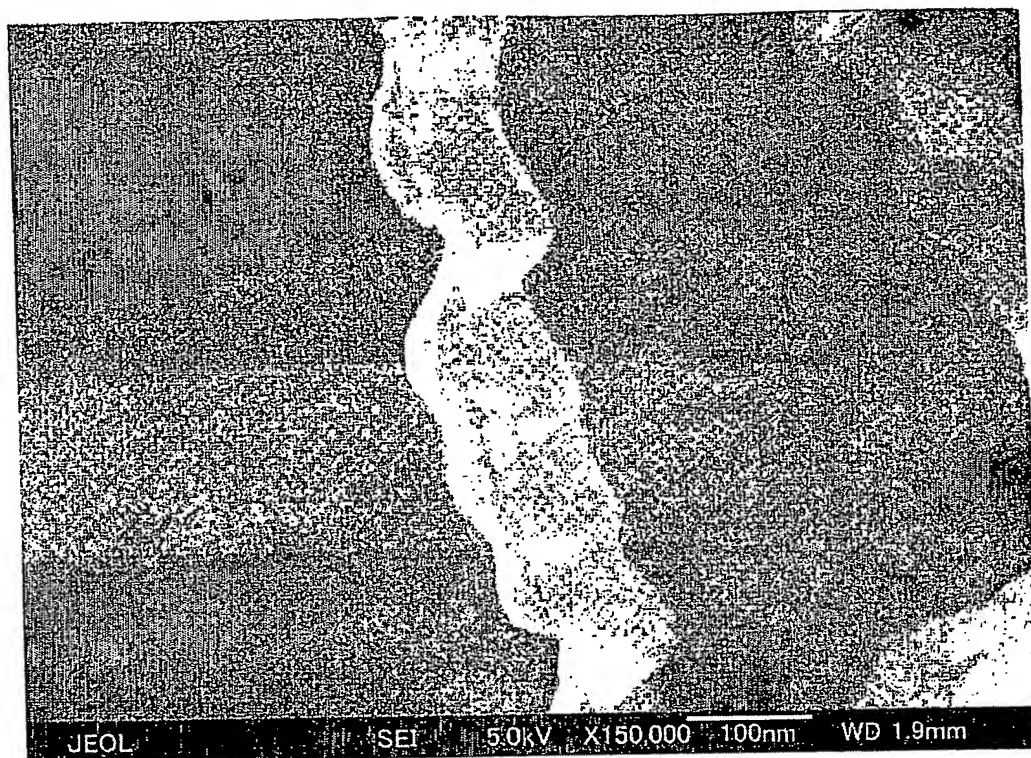
【도 1】

실시에 1의 섬유상 나노탄소의 고분해형 주사형 전자 현미경의 적배율 사진



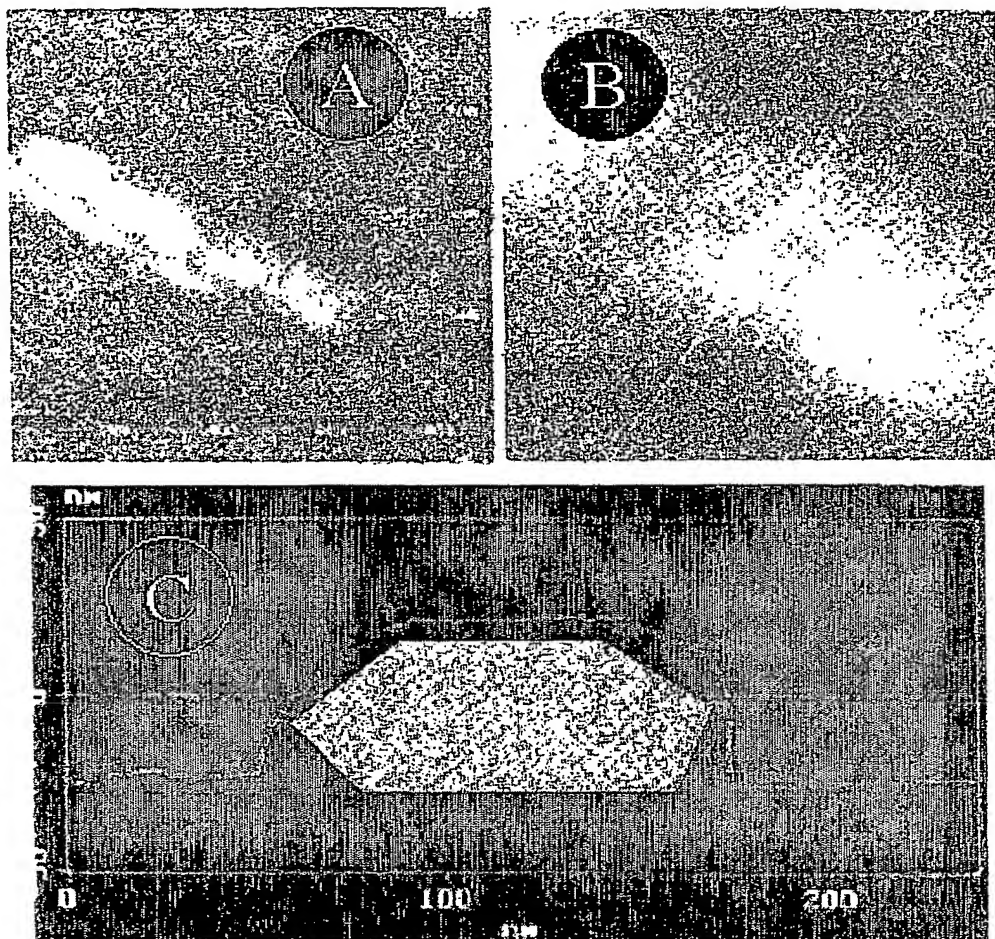
## 【도 2】

실시에 1의 섬유상 탄소의 고분해형 주사형 전자 현미경의 고배율 사진



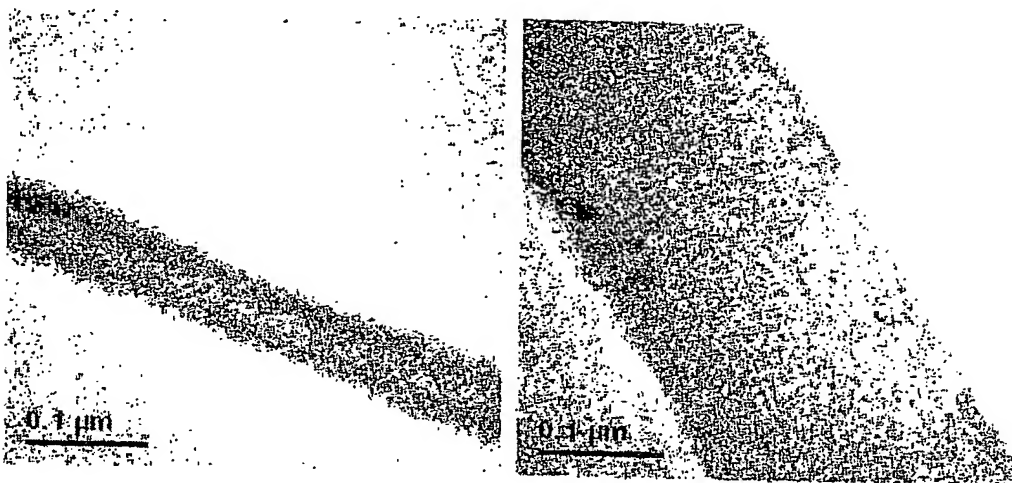
## 【도 3】

실시에 1의 섬유상 탄소의 주사 터널형 전자 현미경의 사진



## 【도 4】

실시예 1의 침유상 나노탄소의 두과형 전자 현미경의 저배율 사진

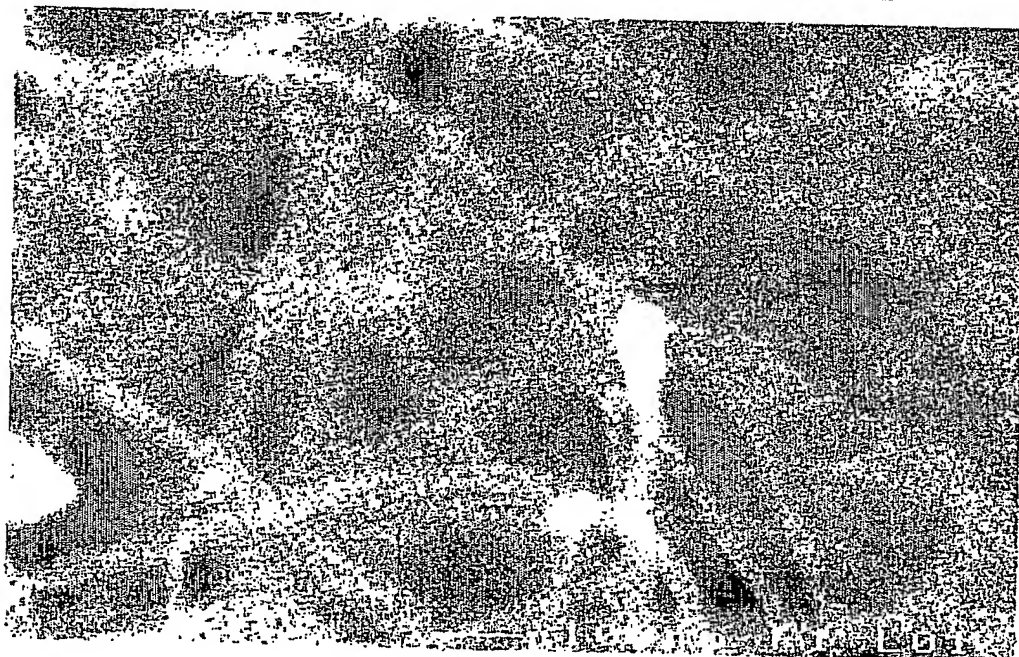


(1) 측면 사진

(2) 평면 사진

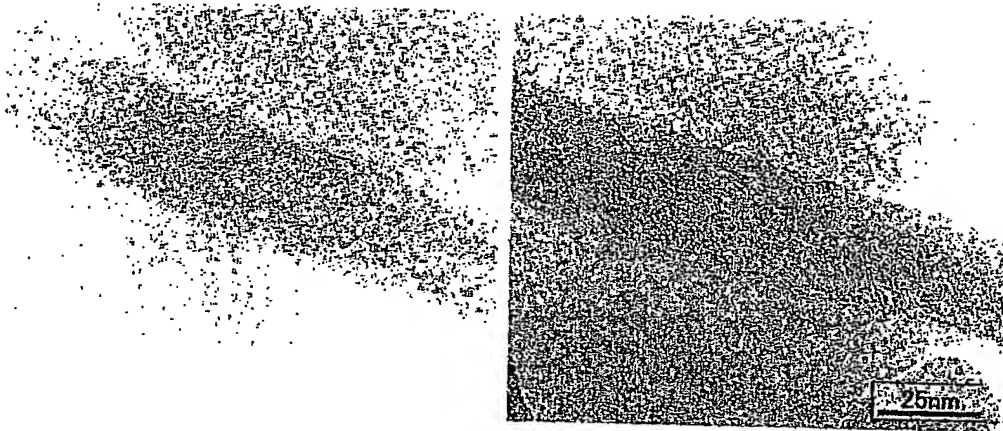
## 【도 5】

실시예 2의 침유상 나노탄소의 주사형 전자 현미경의 고배율 사진



## 【도 6】

실시예 2의 섬유상 나노탄소의 두과형 전자 현미경의 사진

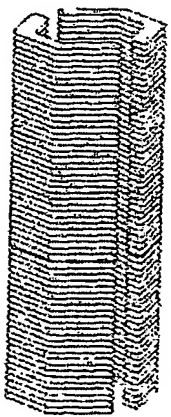


(1) 측면 사진

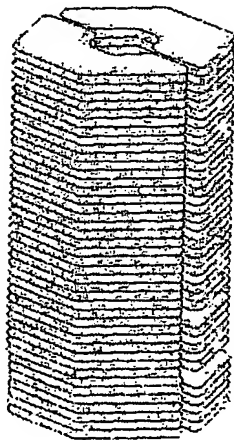
(2) 평면 사진

## 【도 7】

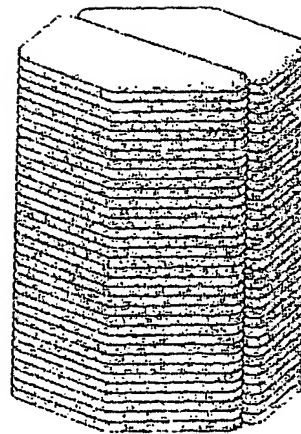
실시예 1, 실시예 2, 실시예 3의 섬유의 구조 모델



(1) 실시예 3



(2) 실시예 2



(3) 실시예 1



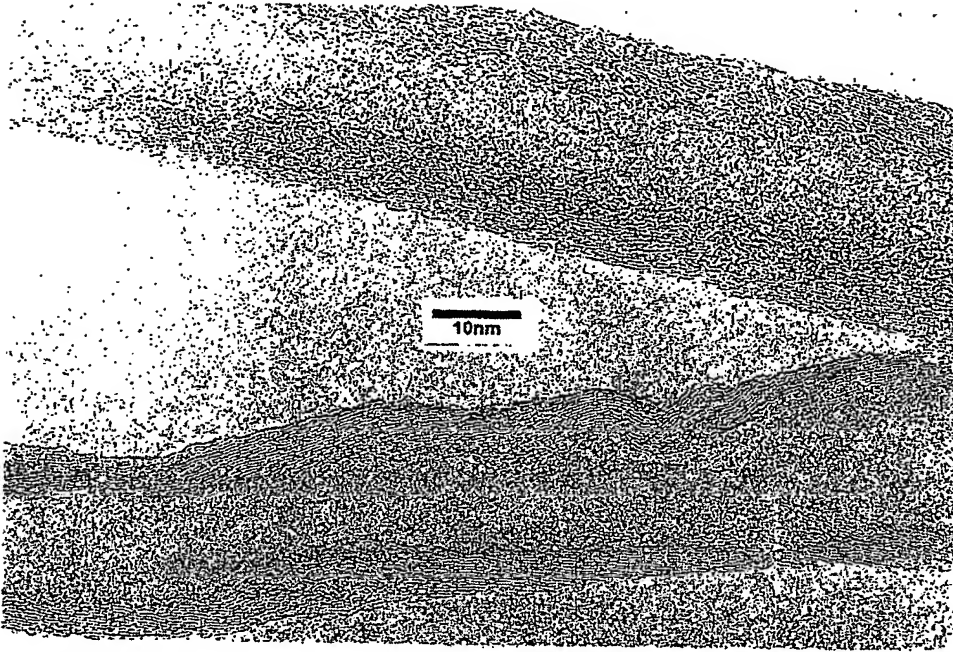
## 【도 8】

비교예 1 의 탄소나노튜브(튜브라 카본나노파이버)의 주사형 전자 현미경의 고배율 사진



## 【도 9】

비교예 1 의 탄소나노튜브(뷰블라 카본나노파이버)의 부과형 전자 현미경의 고배율 사진



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**